

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-151272

(43)Date of publication of application : 24.05.2002

(51)Int.Cl.

H05B 33/22

C08G 73/00

H05B 33/10

H05B 33/14

(21)Application number : 2000-341775

(71)Applicant : NISSAN CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 09.11.2000

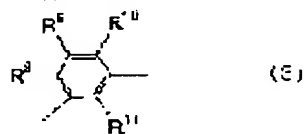
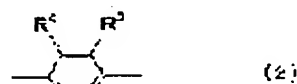
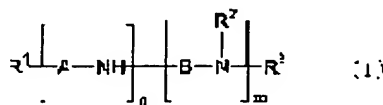
(72)Inventor : KOSHO HITOSHI  
YOSHIMOTO TAKUJI  
TAI HIROYOSHI

## (54) ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electroluminescent element excellent in heat resistance and durability by restraining thermal deterioration of an organic electroluminescent element.

**SOLUTION:** With the electroluminescent element composed of consisting of a positive and a negative electrodes, and organic compounds of one or a plurality of layers pinched between them, a conductive thin film formed of an oligoaniline derivative as represented in a formula (1), an electron-accepting dopant and salt as a carrier transport sub-layer between the positive electrode and the organic layer. In the formula, R1, R2 and R3 denote, each independently, non-substitute or substitute univalent carbon hydride group, or organooxy group, A and B each independently bivalent group as represented in formula (2) or (3), and R4 to R11 denote, each independently, hydrogen atom, a hydroxyl group, a non-substitute or substitute univalent carbon hydride group or organooxy group, acyl group, or sulfonic group. 'm' and 'n' denote, each independently, an integer of 1 or more, and satisfy  $m+n \leq 20$ .



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-151272

(P2002-151272A)

(43) 公開日 平成14年5月24日 (2002. 5. 24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターミナル* (参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	D 3 K 0 0 7
C 0 8 G 73/00		C 0 8 G 73/00	4 J 0 4 3
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	
33/14		33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2000-341775 (P2000-341775)	(71) 出願人	000003986 日産化学工業株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
(22) 出願日	平成12年11月9日 (2000. 11. 9)	(72) 発明者	古性 均 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学 工業株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	吉本 卓司 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学 工業株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	袋 裕善 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学 工業株式会社中央研究所内

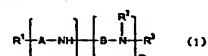
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電界発光素子

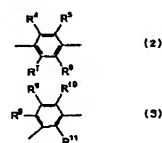
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】有機エレクトロルミネッセンス素子の熱的劣化を抑制し、耐熱性及び耐久性に優れる電界発光素子を提供する。

【解決手段】陽極及び陰極と、これらの間に挟持された1層もしくは複数層の有機化合物より構成される電界発光素子に於いて、陽極と有機層の間にキャリア輸送補助層として一般式(1)



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はそれぞれ独立して非置換もしくは置換の一価炭化水素基又はオルガノオキシ基を示し、A及びBはそれぞれ独立に一般式(2)又は一般式(3)で表される二価の基であり、R<sup>4</sup>~R<sup>11</sup>はそれぞれ独立して水素原子、水酸基、非置換もしくは置換の一価炭化水素基又はオルガノオキシ基、アシル基、又はスルホン酸基である。m及びnはそれぞれ独立に1以上の正数で、m+n ≤ 20を満足する。)

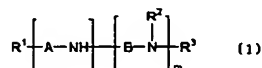


で表されるオリゴアニリン誘導体と電子受容性ドーパントとで塩を形成してなる電気伝導性薄膜を用いる。

## 【特許請求の範囲】

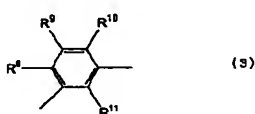
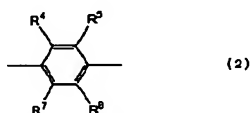
【請求項 1】 陽極及び陰極と、これらの間に挟持された 1 層もしくは複数層の有機化合物より構成される電解発光素子に於いて、陽極と有機層の間にキャリア輸送補助層として一般式 (1)

【化 1】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  はそれぞれ独立して非置換もしくは置換の一価炭化水素基又はオルガノオキシ基を示し、A 及び B はそれぞれ独立に一般式 (2) 又は一般式 (3)

【化 2】

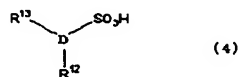


で表される二価の基であり、 $R^4 \sim R^{11}$  はそれぞれ独立して水素原子、水酸基、非置換もしくは置換の一価炭化水素基又はオルガノオキシ基、アシル基、又はスルホン酸基であり、m 及び n はそれぞれ独立に 1 以上の正数で、 $m+n \leq 20$  を満足する。) で表されるオリゴアニリン誘導体と電子受容性ドーパントとで塩を形成してなる電気伝導性薄膜を用いたことを特徴とする電解発光素子。

【請求項 2】 一般式 (1) 中の  $R^2$  は、水素原子、水酸基、非置換もしくは置換の一価炭化水素基又はオルガノオキシ基、アシル基、炭素数 1~20 のアルキル基、又は炭素数 1~20 のアルコキシ基である請求項 1 記載の電界発光素子。

【請求項 3】 ドーパントとして一般式 (4)

【化 3】



(D はベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環又は複素環を表し、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  はそれぞれ独立してカルボキシル基若しくはヒドロキシル基を表す。) で表されるスルホン酸誘導体を用いたことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の電界発光素子。

【請求項 4】 請求項 1 記載の導電性薄膜においてその薄膜が一般式 (1) のオリゴアニリン誘導体と一般式

(4) のスルホン酸誘導体を有機溶剤に分散もしくは溶解させたものをスピコートもしくはディッピングにより形成された請求項 1 乃至 3 のいずれかの請求項に記載

の電界発光素子。

【請求項 5】 請求項 1 記載の導電性薄膜においてその薄膜が一般式 (1) のオリゴアニリン誘導体と一般式 (4) のスルホン酸誘導体を有機溶剤に分散もしくは溶解させドーピングしその後、溶剤から単離したものを蒸着法により形成された請求項 1 乃至 3 のいずれかの請求項に記載の電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は発光性物質からなる発光層を有し、電界を印可することにより印可電圧を直接発光エネルギーに変換できる電界発光素子において、その無機電極と有機層の界面に導電性高分子層を形成し、ホール注入効率を向上させてなる電界発光素子に関する。

【0002】

【従来技術】 有機材料の電界発光現象はアントラセン単結晶によって観測された (J. Chem. Phys. 38 (1963) 2042)。その後、注入効率の良い溶液電極を用いることにより比較的強い発光現象を観測するに至った (Phys. Rev. Lett. 14 (1965) 226)。その後精力的に共役の有機ホスト物質と縮合ベンゼン環を持つ共役の有機活性剤とで有機発光性物質を形成した研究が行われた (USP 3,172,862, USP 3,172,050, USP 3,710,167, J. Chem. Phys. 44 (1966) 2902, J. Chem. Phys. 50 (1969) 14364)。しかしここで挙げられた有機発光物質はいずれも膜厚が厚く発光に必要な電界が高くなるという欠点があった。

【0003】 これに対して蒸着法による薄膜素子の研究が行われ駆動電圧低減には効果が現れた。しかし、実用レベルの輝度を得るには至らなかった (Polymer 24 (1983) 748, Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) L773)。

【0004】 近年、イーストマンコダック社から電極間に電荷輸送層と発光層を蒸着法で形成した素子が提案され、低駆動電圧での高輝度が実現されるに至った (Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 913, USP 4,356,429)。その研究は更に活発化し、キャリア輸送と発光基の分離した 3 層型素子など検討され、有機エレクトロルミネッセンス素子は実用段階へ入った (Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L269, L713)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、これら上述の素子は水分吸着や熱的劣化による剥離に弱く、長時間使用することにより、ダークスポットの増加が著しくなることが分かってきた。これら劣化は無機電極と有機層の界面での剥離が主な原因とされるが、これら問題は未だ

十分に解決されていない。

【0006】従って、本発明の目的は、これら有機エレクトロミネッセンス素子の熱的劣化を抑制し、耐熱性及び耐久性に優れた電界発光素子を提供することにある。

【0007】

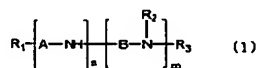
【課題を解決するための手段】本発明者らは上記目的を達成するために鋭意研究を行った結果、陽極である無機電極（ITO電極）と有機ホール輸送層の間にバッファ層として無機電極との密着性に優れかつ導電性を有する下記的一般式（1）で表されるオリゴアニリン誘導体をキャリア輸送補助層として1層設けることが耐久性に対して極めて効果的であることを見だし本発明に至った。

【0008】この際に、オリゴアニリン誘導体に対して下記的一般式（4）のスルホン酸誘導体をドーピングすることによって導電性を付与し、電極としての性能を与え、ホール輸送能力を維持したままで、無機電極と有機層であるホール輸送層との親和性を向上させ、剥離等の界面現象を抑制するに至り、素子自身の耐久性を向上させるに至った。

【0009】即ち、本発明は、陽極及び陰極と、これらの間に挟持された1層もしくは複数層の有機化合物より構成される電解発光素子に於いて、陽極と有機層の間にキャリア輸送補助層として一般式（1）

【0010】

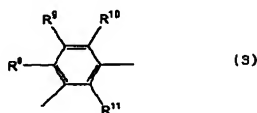
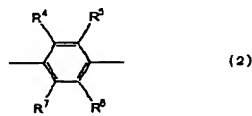
【化4】



【0011】（式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ はそれぞれ独立して非置換もしくは置換の一価炭化水素基又はオルガノオキシ基を示し、A及びBはそれぞれ独立に一般式（2）又は一般式（3）

【0012】

【化5】



【0013】で表される二価の基であり、 $R^4 \sim R^{11}$ はそれぞれ独立して水素原子、水酸基、非置換もしくは置換の一価炭化水素基又はオルガノオキシ基、アシル基、又はスルホン酸基であり、m及びnはそれぞれ独立に1以上の正数で、 $m+n \leq 20$ を満足する。）で表されるオリゴアニリン誘導体と電子受容性ドーパントとで塩を

形成してなる電気伝導性薄膜を用いたことを特徴とする電解発光素子に関する。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明に於けるオリゴアニリン誘導体の合成法方は、特に限定されるものではないが、例えば、以下に述べる方法により合成することができる。

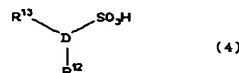
【0015】即ち、芳香族アミン類とフェノール類を脱水縮合反応により縮合反応させる方法もしくは、芳香族アミン類と芳香族アミン塩酸塩を熔融状態で反応させる方法などが一般的である。

【0016】一般式（1）のオリゴアニリン部の置換基 $R^1$ 及び $R^3 \sim R^{11}$ は一般的には水素であるが、溶剤に対する溶解性を上げるためアルキル基、アルコキシ基、シクロヘキシル基、ビフェニル基、ビシクロヘキシル基、フェニルシクロヘキシル基などが適している。例えばアルキル基としては一般的にはメチル基、エチル基、プロピル基等があるが、炭素数としては1から4が一般的であるが、炭素数20までの導入は可能である。オリゴアニリン部のm及びnの数はそれぞれ独立に1以上の正数であるが、その導電性を考慮した場合2以上が望ましく、またその溶剤に対する溶解性を考慮した場合20以下が望ましい。

【0017】置換基 $R^2$ は、水素原子、水酸基、非置換もしくは置換の一価炭化水素基又はオルガノオキシ基、アシル基、炭素数1～20のアルキル基、又は炭素数1～20のアルコキシ基が適している。例えばアルキル基としては一般的にはメチル基、エチル基、プロピル基等があるが、炭素数としては1から4が一般的であるが、炭素数20までの導入は可能である。

【0018】以上述べたような製造方法によって得られる前記一般式（1）で表される本発明のオリゴアニリン誘導体とドーパントとのドーパ（塩形成）に関しては、酸として一般式（4）

【化6】



【0019】（Dはベンゼン環、ナフタレン環、アトラセン環、フェナントレン環又は複素環を表し、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ はそれぞれ独立してカルボキシル基若しくはヒドロキシル基を表す。）で表される分子間相互作用を起こしやすいスルホン酸誘導体が望ましい。このような分子として例えばスルホサリチル酸誘導体、例えば5-スルホサリチル酸、スルホフタル酸誘導体、例えば4-スルホフタル酸などが挙げられる。ドーピング濃度としてはオリゴアニリン誘導体の分子量によって異なるが、一般にはオリゴアニリン誘導体中の窒素原子1個に対して1個以下のドーパントとなる様に添加することが好ましい。

【0020】オリゴアニリン誘導体の塗膜を形成するにはオリゴアニリン誘導体を溶解するものであれば特に限

定されない。それら溶媒の具体例としては、N-メチルピロリドン、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。これらは、単独でも混合して使用してもよい。更に、単独では均一溶媒が得られな溶媒であっても、均一溶媒が得られる範囲でその溶媒を加えて使用してもよい。その例としてはエチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール等が挙げられる。

【0021】この溶液を基材上に塗布し、溶媒を蒸発させることにより基材上にオリゴアニリン塗膜を形成させることができる。この際の温度は溶媒が蒸発すればよく、通常は80から150℃で十分である。

【0022】また本発明のオリゴアニリン薄膜を形成する際の塗布方法としてはディップ法、スピンコート法、転写印刷法、ロールコート、刷毛塗りなどが挙げられるが、特に限定されるものではない。また、既に一般式(4)でドーピングされているオリゴアニリン誘導体を単離した後、真空蒸着法により積層させることもできる。その膜厚は、特に限定されるものではないが、外部発光効率を向上させるためできるだけ薄いことが望ましく通常0.5～1000Åが好ましい。

【0023】電界発光素子の形状は上記記載のオリゴアニリン薄膜を先ず、無機電極であるITO上に形成する。この時一般にはITOは逆スパッタリング、オゾン処理、酸処理等の洗浄処理を行い表面の有機物等の異物を除去したものが用いられる。このようにして得られた電極付き基板に電界発光用有機材料を積層する。現在積層構造には様々な形があるが、特に限定されるものではないが、一般には蒸着法によりホール輸送層、発光層、

キャリア輸送層の順に積層した素子が用いられている。【0024】ホール輸送材料は、特に限定されるものではないが、一般には3級芳香族アミンであるN、N、N-トリス(p-トルイル)アミン(TPD)、1,1-ビス[(ジ-4-トルイルアミン)フェニル]シクロヘキサン、N、N'-ジフェニル-N、N'-ビス(3-メチルフェニル)(1,1'-ビフェニル)4,4'-ジアミン、N、N、N',N'-テトラキス(4-メチルフェニル)(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン、N、N'-ビス(1-ナフチル)-N、N'-

\*ジフェニル-1,1'-ビスフェニル-4,4'-ジアミン(α-NPD)、4,4',4"-トリス(3-メチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン等が挙げられる。このほかにもピラゾリン誘導体が用いられる。

【0025】キャリア輸送材料に関しても特に限定されるものではないが、一般に芳香族縮合環系化合物や金属錯体化合物が用いられることが多い。例えばトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(A1q)、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノレート)ベリリウム(BeBq2)などの金属錯体系や、1,3,4-オキサチアゾール誘導体、1,2,4-トリアゾール誘導体、ペリレンジカルボキシイミドのビス(ベンズイミダゾール)誘導体、チオピランスルホン誘導体などが挙げられる。

【0026】更に発光材料としては、金属錯体系として、A1q、トリス(5-シアノ-8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(A1(Q-CN))等が挙げられ、色素としてオキサチアゾール系、例えば、ビフェニル-p-(t-ブチル)フェニル-1,3,4-オキサチアゾール、やトリアゾール類、アリレン類、クマリン類等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0027】これら材料は順次真空蒸着法により積層されその上部に陰極としてMgAg合金が蒸着される。このようにして得られた素子に電界を印可することにより特定波長の発光を示す電界発光素子が得られる。

【0028】以下に実施例を示し、本発明を更に詳細に説明するがこれに限定されるものではない。

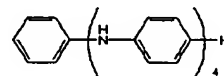
【0029】

【実施例】実施例1

アニリン5量体

【0030】

【化7】



【0031】をDMF溶媒に溶解させそれに5-スルホサリチル酸をドーピングした。ドーピング量及びワニス作成条件を表1に示す。

【0032】

【表1】

表1 ワニス作成条件

Run No.	アニリン5量体		ドーパント		DMF
	mmol	g	mmol	g	g
1	2.2595	1.00	2.260	0.574	29.91
2	2.2595	1.00	4.519	1.148	40.81
3	2.2595	1.00	6.779	1.723	51.74
4	2.2595	1.00	9.038	2.297	62.64

得られた薄膜の電気的特性を以下の表2に示す。

\*【表2】

【0033】

\*

表2 導電性薄膜の電気特性

Run No.	1	2	3	4
易動度	—	9.19	13.7	2.61
キャリア密度	—	$4.52 \times 10^{11}$	$8.23 \times 10^{11}$	$2.19 \times 10^{10}$
導電率	—	$2.12 \times 10^6$	$8.15 \times 10^7$	$1.26 \times 10^8$
イオン化ポテンシャル	5.11	5.08	5.00	4.94

上記記載ワニスはスピンコートにより成膜した。その後焼成を行い導電性薄膜を得た。得られた薄膜は直ちに蒸着により、発光素子化した。素子構造はITO電極上に $\alpha$ -NPD、Alqをそれぞれ500Å積層し、その上部にMgAgを2000Åカソード電極として積層し

※た。

【0034】このようにして作製された素子について輝度特性を測定した。その結果を表3に示す。

【0035】

※【表3】

表3 電界発光素子特性

Run	1	2	3	4
発光開始電圧(V)	—	2.5	2.5	2.5
最高輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	—	16460 (11V)	17540 (11V)	13440 (11V)
電流効率 (cd/A)	—	6.40 (11V)	8.56 (11V)	7.27 (11V)

実施例2

★ス作成条件を表4に示す。

アニリン6量体をDMF溶媒に溶解させそれに5-スル

【0036】

ホサリチル酸をドーピングした。ドーピング量及びワニス★

【表4】

表4 ワニス作成条件

Run No.	アニリン6量体		ドーバント		DMF
	mmol	g	mol	g	g
1	1.8738	1.00	1.874	0.476	28.04
2	1.8738	1.00	3.748	1.953	37.11
3	1.8738	1.00	5.621	2.429	46.15
4	1.8738	1.00	7.495	2.905	55.20
5	1.8738	1.00	9.369	3.381	64.24

得られた薄膜の電気的特性を以下の表5に示す。

☆【表5】

【0037】

☆40

表5 導電性薄膜の電気特性

Run No.	1	3	5
易動度	6.00	21.4	19.1
キャリア密度	$1.78 \times 10^{11}$	$5.10 \times 10^{10}$	$1.44 \times 10^9$
導電率	$1.72 \times 10^7$	$1.74 \times 10^7$	$3.78 \times 10^8$
イオン化ポテンシャル	5.13	4.98	5.00

【0038】上記記載ワニスはスピンコートにより成膜 50 した。その後焼成を行い導電性薄膜を得た。得られた薄

膜は直ちに蒸着により、発光素子化した。素子構造はITO電極上に $\alpha$ -NPD、Alqをそれぞれ500Å積層し、その上部にMgAgを2000Åカソード電極として積層した。このようにして作製された素子について\*

\*輝度特性を測定した。結果を表6に示す。

【0039】

【表6】

表6 電界発光素子特性

Run	1	3	5
発光開始電圧(V)	—	2.5	2.5
最高輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	—	16540 (11V)	17440(11V)
電流効率 (cd/A)	—	5.40 (11V)	5.27 (11V)

【0040】比較例1

比較例として補助層を用いていない素子構造ITO/ $\alpha$ -NPD/Alq/MgAgに関してその発光特性を測定した。ITO以外の各層はそれぞれ真空蒸着法により形成された。

Run	1
発光開始電圧(V)	2.75
最高輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	6000(14.75V)
電流効率 (cd/A)	5.00(8V)

【0041】比較例2

比較例として補助層としてポリフェネチジンにカンファスルホン酸をドーピングさせた導電性高分子を用いた素子構造ITO/補助層/ $\alpha$ -NPD/Alq/MgAgに関してその発光特性を測定した。補助層はスピニコ※

※ート法によって形成させた。また、ITO以外の各層はそれぞれ真空蒸着法により形成された。

Run	1
発光開始電圧(V)	2.75
最高輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	10300(15.5V)
電流効率 (cd/A)	5.38(12.25V)

【0042】

20 【発明の効果】本発明に用いられるオリゴアニリン誘導体は合成が容易であり、これを原料の一つとして耐熱性、被膜強度、塗膜性状に優れ且つ帯電防止性或いは低電荷蓄積性を有する被膜が得られる。このようなオリゴアニリン誘導体を電界発光素子の電荷注入補助層として用いることで信頼性の高い電解発光素子を得ることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB06 AB11 AB15  
AB18 CA01 CB01 DA01 DB03  
EA02 EB00 FA01  
4J043 PA04 PC016 PC066 PC116  
PC186 QB02 ZB21